

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-77916

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 3 2 B 27/30  
B 2 9 C 55/02  
61/06  
B 3 2 B 7/02  
// C 0 8 L 25/10

識別記号

1 0 6

F I

B 3 2 B 27/30  
B 2 9 C 55/02  
61/06  
B 3 2 B 7/02  
C 0 8 L 25/10

B

1 0 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-190909  
(22) 出願日 平成10年(1998) 7月7日  
(31) 優先権主張番号 特願平9-190871  
(32) 優先日 平9 (1997) 7月16日  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006172  
三菱樹脂株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
(72) 発明者 比留間 隆  
滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂  
株式会社長浜工場内  
(72) 発明者 谷口 浩一郎  
滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂  
株式会社長浜工場内  
(72) 発明者 高木 潤  
滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号 三菱樹脂  
株式会社長浜工場内

(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリスチレン系積層フィルム

(57) 【要約】

【課題】 自然収縮率が低く、耐熱融着性、透明性、収縮仕上がり性のいずれの特性に優れた熱収縮性ポリスチレン系積層フィルムを提供する。

【解決手段】 スチレン系モノマーと(メタ)アクリル酸エステル系モノマーからなる共重合体の連続相中に、分散粒子としてゴム状弾性体を1~20重量%含有し、損失弾性率( $E''$ )のピーク温度が50~85℃の範囲にあるゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を中間層とし、スチレン系炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなるブロック共重合体またはこのブロック共重合体にスチレン系重合体を配合してなる混合重合体または異なった種類のブロック共重合体を2種類以上配合してなる混合重合体樹脂からなり、振動周波数10Hzで測定した90℃における貯蔵弾性率( $E'$ )が $2.0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>~ $9.0 \times 10^9$  dyn/cm<sup>2</sup>の範囲である樹脂を表裏層として積層し延伸したフィルムであって、100℃×1分の熱収縮率が少なくとも一方向において40%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系積層フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スチレン系モノマーと（メタ）アクリル酸エステル系モノマーからなる共重合体の連続相中に、分散粒子としてゴム状弾性体を 1～20 重量%含有し、損失弾性率（ $E''$ ）のピーク温度が 50～85℃の範囲にあるゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を中間層とし、スチレン系炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなるブロック共重合体またはこのブロック共重合体にスチレン系重合体を配合してなる混合重合体または異なる種類のブロック共重合体を 2 種類以上配合してなる混合重合体樹脂からなり、振動周波数 10 Hz で測定した 90℃における貯蔵弾性率（ $E'$ ）が  $2.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2 \sim 9.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  の範囲である樹脂を表裏層として積層し延伸したフィルムであって、100℃×1 分の熱収縮率が少なくとも一方向において 40%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系積層フィルム。

【請求項 2】 中間層の連続相中に含まれるスチレン系モノマーがスチレンであり、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーが、メチルメタクリレートおよびブチル（メタ）アクリレートであることを特徴とする請求項 1 記載の熱収縮性ポリスチレン系積層フィルム。

【請求項 3】 中間層の連続相中に含まれるスチレン／メチルメタクリレート／ブチル（メタ）アクリレートの共重合比が 30～90／10～70／3～25 重量%の範囲で調整されることを特徴とする請求項 2 記載の熱収縮性ポリスチレン系積層フィルム。

【請求項 4】 表裏層のスチレン系炭化水素がスチレンであり、共役ジエン系炭化水素がブタジエンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 記載の熱収縮性ポリスチレン系積層フィルム。

【請求項 5】 中間層、表裏層の各樹脂に、可塑剤及び／又は粘着付与樹脂を 1～10 重量部の範囲で添加したことを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 記載の熱収縮性ポリスチレン系積層フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、収縮包装、収縮結束包装、収縮ラベル等の用途に好適な特性を有する熱収縮性積層フィルムに関する。

## 【0002】

【従来の技術とその課題】 収縮包装や収縮結束包装、あるいはプラスチック容器の収縮ラベル、ガラス容器の破壊飛散防止包装やキャップシールなどに広く利用される熱収縮性フィルムの材質としては、ポリ塩化ビニル（PVC）が最もよく知られている。これは、PVC から作られた熱収縮性フィルムが、機械強度、剛性、光学特性、収縮特性等の実用特性、およびコスト性も含めて、ユーザーの要求を比較的広く満足するからである。

【0003】 しかしながら、PVC は廃棄後の燃焼時に

発生する塩素ガスに伴う廃棄物処理の問題等があることから、PVC 以外の材料からなる熱収縮性フィルムが要望されていた。

【0004】 このような PVC 以外の材料の一つとして、スチレンーブタジエンブロック共重合体（SBS）を主たる材料とするポリスチレン系熱収縮性フィルムが提案され使用されているが、このポリスチレン系熱収縮性フィルムは、PVC フィルムに比べ、収縮仕上がり性は良好なものの、室温における剛性が乏しく、自然収縮（常温よりやや高い温度、例えば夏場においてフィルムが本来の使用前に少し収縮してしまうこと）率が大いことや、耐破断性に劣る等の問題を有している。また、その重合方法に起因して、比較的高価な材料となることは避け難かった。

【0005】 このような問題を解消するべく、本発明者らは、スチレン系モノマーと（メタ）アクリル酸エステル系モノマーからなる共重合体の連続相中にゴム状弾性体を分散させたゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂に着目し検討を行い、剛性や耐破断性等の特性、およびコスト性に関し良好な結果を得ることができた。

【0006】 しかし、熱収縮性フィルムにおいて極めて重要な特性である収縮仕上がり性が不十分であり、被収縮製品のディスプレイ効果を著しく低減してしまい、また前記の SBS を主たる材料とするポリスチレン系熱収縮性フィルムと比較して、ボトリング時にラベル同士が融着する、いわゆる熱融着性に劣るために破れを生じたり、フィルム透明性が低下してしまうため、熱収縮性フィルムとしての要求を満足できないことが分かった。

【0007】 そこで、本発明者らはさらに、特開平 9-29838 号等で提案したように上記内容のゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を用い、押出条件と延伸条件を制御することにより特定の収縮特性を与えることで、透明性が良好で収縮仕上がり性も向上し、また、滑剤の添加等によって熱融着性も改良されたフィルムを得ることが出来た。

【0008】 しかしながら、この収縮特性を有するゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂でも、損失弾性率

（ $E''$ ）のピーク温度以上での温度領域で急激に貯蔵弾性率（ $E'$ ）が低下するため、収縮トンネル内（特に高温熱風下）でのボトル用ラベル等の収縮工程において、ボトルの肩部等でフィルム端部が折れ曲る現象、いわゆるフィルムの倒れ込みに起因するシワ入りやアバタ等が発生しやすという問題があり、さらに改良が要望されていた。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、損失弾性率（ $E''$ ）のピーク温度が特定の範囲のゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を中間層とし、さらに貯蔵弾性率（ $E'$ ）が特定範囲のスチレン系炭化水素と共役ジエン系炭化水素からなるブロック共

重合体を主成分とした樹脂を表裏層とした積層フィルムを延伸することによって、単層では解決が困難であった上記の諸問題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち本発明の要旨は、スチレン系モノマーと（メタ）アクリル酸エステル系モノマーからなる共重合体の連続相中に、分散粒子としてゴム状弾性体を1～20重量%含有し、損失弾性率（E''）のピーク温度が50～85℃の範囲にあるゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を中間層とし、スチレン系炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなるブロック共重合体またはこのブロック共重合体にスチレン系重合体を配合してなる混合重合体または異なった種類のブロック共重合体を2種類以上配合してなる混合重合体樹脂からなり、振動周波数10Hzで測定した90℃における貯蔵弾性率

（E'）が $2.0 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2 \sim 9.0 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ の範囲である樹脂を表裏層として積層した延伸したフィルムであって、100℃×1分の熱収縮率が少なくとも一方向において40%以上であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系積層フィルムにある。

【0011】

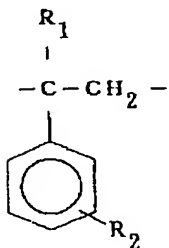
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の熱収縮性フィルムの中間層を構成する樹脂は、スチレン系モノマーと（メタ）アクリル酸エステル系モノマーよりなるスチレン系共重合体の連続相に、分散粒子としてゴム状弾性体を1～20重量%含有し、損失弾性率（E''）のピーク温度が50～85℃の範囲にあるゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂であり、連続相を共重合体とすることにより分散粒子と屈折率を合わせ透明性を維持するとともに、ゴム状弾性体の効果により耐衝撃性を付与したものである。

【0012】ここで連続相におけるスチレン系モノマーは、下記一般式（A）で示される構成単位からなり、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーは、下記一般式（B）で示される構成単位からなる。

【0013】

【化1】

（A）

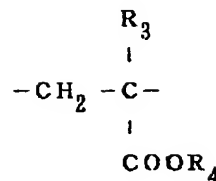


（式中、R<sub>1</sub> は水素またはメチル基であり、R<sub>2</sub> は水素または炭素数1～5のアルキル基である。）

【0014】

【化2】

（B）



（式中、R<sub>3</sub> は水素またはメチル基であり、R<sub>4</sub> は炭素数1～8のアルキル基である。ただし、R<sub>3</sub> がメチル基のときはR<sub>4</sub> は炭素数2～8のアルキル基である。）

【0015】スチレン系モノマーとしては、スチレン、α-メチルスチレン、p-メチルスチレン等を挙げることができる。また、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等を用いることができる。ここで、上記（メタ）アクリレートとは、アクリレート及び／又はメタアクリレートを示している。

【0016】スチレン系モノマーと（メタ）アクリル酸エステル系モノマーの比率は、この連続相の屈折率が選択したゴム状弾性体分散粒子の屈折率に近くなるように選択されるが、通常30～90/70～10重量%の範囲で、他の特性も考慮しながら適宜調整される。

【0017】本発明において最も好適に用いられるスチレン系モノマーはスチレンであり、一方、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーはメチルメタアクリレート（以下「MMA」と表記する）およびブチルアクリレート（以下「BA」と表記する）である。この理由は、工業的に非常に多く生産されているため原料としてのコスト性に優れ、しかも重合時の反応性が高く原料生産上のコスト性にも優れるばかりか、ランダム性の高い共重合が可能で、三者の組合せによって損失弾性率（E''）のピーク温度をはじめとする特性の制御が容易なためである。

【0018】これらの共重合比は、スチレン/MMA/BA=30～90/10～70/3～25重量%の範囲で調整される。MMAの共重合比はより好ましくは20～60重量%の範囲であるが、この範囲外では、連続相の屈折率をゴム状弾性体分散粒子の屈折率に近くなるように設定することが困難になり透明性が低下し、熱収縮性フィルムとしてのクリアなディスプレイ効果が低下して、一般的に好ましくない。またBAの共重合比はより好ましくは5～20重量%の範囲であって、BAの共重合比が上記範囲以外では損失弾性率のピーク温度を本発明範囲に調整することが難しくなる。

【0019】本発明の熱収縮性フィルムにおいては、上記組成からなる中間層の損失弾性率（E''）のピーク温度が50～85℃の範囲にあることが重要である。損失弾性率（E''）のピーク温度が50℃未満であると得られる熱収縮フィルムの自然収縮率が非常に大きくなってしまふ。自然収縮率はより小さいほうが好ましいが、一般的に1%未満、より好ましくは0.5%未満であれば

実用上問題を生じない。また、85℃を越えると収縮率不足となり、収縮仕上がりが低下してしまうという問題がある。

【0020】この損失弾性率 ( $E''$ ) のピーク温度は、主に連続相の組成に依存する。スチレン/MMA/BA の系でいうと、剛直なMMA成分はピーク温度を高め、柔軟なBA成分はピーク温度を下げるのでこれらの成分比でピーク温度を調整することができる。

【0021】このスチレン系共重合体からなる連続相中には、分散粒子としてゴム状弾性体を含有している。ここでいうゴム状弾性体としては、常温でゴムの性質を示すものであればよく、例えばポリブタジエン類、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-ブタジエンブロック共重合体類、イソプレン共重合体類が好適に用いられる。

【0022】ゴム状弾性体の含有量は、中間層での樹脂全体 (連続相+分散粒子) の1~20重量%、より好ましくは3~15重量%の範囲とすればよく、1重量%未満では得られる熱収縮性フィルムの耐衝撃性 (耐破断性) が低くなり、20重量%を越えると、熱収縮性フィルムの剛性が低下し、例えば収縮ラベルとして瓶などに被覆する工程で所定の位置に被覆ができない等の不具合を生じる。

【0023】ゴム状弾性体が形成する分散粒子の粒子径は、0.1~1.5  $\mu\text{m}$  の範囲が好ましく、分散粒子径が0.1  $\mu\text{m}$  未満のものでは、熱収縮性フィルムの耐衝撃性の効果が十分発現しない。一方、分散粒子径が1.5  $\mu\text{m}$  を越えるものでは、耐衝撃性は十分付与されるが、透明性が低下してしまう。なお粒子径は、原料ペレットから超薄切片法により調整した試料を透過型電子顕微鏡を用いて撮影した写真から求めた数平均粒子径である。

【0024】この中間層の主体原料となる、上記ゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂の製造は、連続相形成用の原料溶液中にゴム状弾性体を溶解し、攪拌しながら重合する方法によることができる。ゴム状弾性体粒子は、フィルム製膜までのいかなる工程でも添加することが可能であるが、重合時に重合槽中のモノマーおよび重合溶液に添加し分散することが最も効果的である。モノマーおよび重合溶液は粘度が低く分散が容易であり、また重合時にゴム状弾性体の粒子表面にモノマーがグラフト重合し、連続相重合体への親和性が著しく高まり、透明性と耐衝撃性向上効果が最も発現しやすい。分散粒子の粒子径は、ゴム状弾性体の種類や分子量にも依存するが、重合槽の攪拌羽根の回転数にも大きく依存する。本発明では、この回転数を調整し、分散粒子径を制御することが望ましい。

【0025】また、本発明フィルムの中間層は、主成分である上記内容のゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂の他に、他の樹脂をブレンドすることも可能である。た

だし、上記記載のように連続相と分散相の屈折率を合わせて透明性を維持しているため、その屈折率が出来だけ近い樹脂 (主にポリスチレン系樹脂) を選択することが好ましい。上述した内容の中間層は本発明のフィルムが持つ優れた特性のうち、特に剛性、低自然収縮性、実用収縮率、低コスト性を発現させる機能を担っている。

【0026】次に、本発明フィルムの表裏層の主体となる樹脂は、スチレン系炭化水素と共役ジエン系炭化水素とからなるブロック共重合体を主成分とし、振動周波数10 Hzで測定した貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が90℃で  $2.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2 \sim 9.0 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$  の範囲のものである。この90℃における貯蔵弾性率が上記範囲未満のものでは、収縮トンネル内でのペットボトル用ラベル等の収縮工程においてフィルムの倒れ込み等が発生し、良好な収縮仕上がりが得られなくなり、耐熱融着性も発現し難くなり好ましくない。また、上記範囲を越えるものでは良好な収縮仕上がりが得られないという問題がある。

【0027】スチレン系炭化水素により構成されるスチレン系炭化水素ブロックには、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の単独重合体、それらの共重合体及び/又はスチレン系炭化水素以外の共重合可能なモノマーをブロック内に含む共重合体等がある。

【0028】共役ジエン系炭化水素により構成される共役ジエン系炭化水素ブロックには、例えばブタジエン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等の単独重合体、それらの共重合体及び/又は共役ジエン系炭化水素以外の共重合可能なモノマーをブロック内に含む共重合体がある。

【0029】ブロック共重合体の構造および各ブロック部分の構造は特に限定されない。ブロック共重合体の構造としては、例えば直線型、星型等がある。また、各ブロック部分の構造としては、例えば完全対称ブロック、非対称ブロック、テトラブロック、テープードブロック、ランダムブロック等がある。また、共重合組成比、ブロック共重合の構造および各ブロック部分の構造、分子量、重合方法の異なるブロック共重合体を2種類以上配合されているものでもよい。

【0030】上記の表裏層において最も好適に用いられる樹脂の組成は、スチレン系炭化水素がスチレンであり、共役ジエン系炭化水素がブタジエンのいわゆるスチレン-ブタジエンブロック共重合体 (SBS) を主体とする混合物である。この理由は、工業的に非常に多くの種類の樹脂 (共重合組成比、共重合の構造、ブロック部分の構造、分子量等が様々に異なっている)、つまり屈折率や熱的性質をはじめとする特性が異なった樹脂が生産されているため、要求特性に応じて複数の異なったスチレン-ブタジエンブロック共重合体を組み合わせることによってフィルム特性の制御が容易に行えるからであ

10

20

30

40

50

る。

【0031】また、必要に応じて上記スチレン-ブタジエン共重合体混合物以外にもスチレン系重合体を配合することもできる。本発明において最も好適に用いられるスチレン系重合体はポリスチレン（GPPS）である。本発明積層フィルムは主に中間層を構成する樹脂によって剛性を付与しているが、収縮仕上がり性を低下させない範囲でポリスチレンを混合することによって表裏層の剛性の向上も期待できる。

【0032】本発明の積層フィルムにおいて、表裏層は中間層を構成する樹脂単層では透明性が出にくいことを改良する機能を担っている。すなわち、中間層を構成する樹脂は損失弾性率（ $E''$ ）のピーク温度以上の温度領域で連続相が軟化して急激に貯蔵弾性率（ $E'$ ）が低下するため、単層では延伸加工時に分散しているゴム状弾性体がフィルム表面に突出しやすく、透明性の低下したフィルムとなってしまうが、前述した樹脂から構成される表裏層を積層し延伸することによりこの現象を防止し、透明性を保持させることができるのである。

【0033】通常、熱収縮フィルムに要求される透明性としては、全ヘーズで10%以下であることが好ましく、より好ましくは7%以下、さらに好ましくは5%以下である。全ヘーズが10%を越えるようなフィルムではクリアーなディスプレイ効果が低下して好ましくない。上述した内容の表裏層は本発明の積層フィルムがもつ優れた特性うち、特に良好な収縮仕上がり性、耐熱融着性、透明性を発現させる機能を担っている。

【0034】なお、上述した内容の熱収縮性積層フィルムでの各層の厚み比は、（表層+裏層）/中間層=1/1~1/5であることが好ましく、1/2~1/4がより好ましい。中間層の厚みが（表層+裏層）/中間層=1/5を越えると、表裏層によって主に付与される収縮仕上がり性が低下してしまい、（表層+裏層）/中間層=1/1未満となると剛性、自然収縮性の改良効果が低下してしまう。また、コスト面の観点からは上記範囲内でできるだけ中間層を厚くすることが好ましい。なお、本発明の積層フィルムの表裏層の厚み比および構成成分は、収縮特性やカール防止等の点から同一厚み、同一組成に調整することが好ましいが、必ずしも同一内容とする必要はない。

【0035】本発明の積層フィルムは製品用途に応じて収縮開始温度を低下させる目的で可塑剤及び/又は粘着付与樹脂を1~10重量部、さらに好ましくは2~8重量部添加することが可能である。可塑剤及び/又は粘着付与樹脂の量が1重量部未満であると、可塑化が十分達成されず、低温収縮性が得られにくい。一方可塑剤及び/又は粘着付与樹脂の量が10重量部を越えるものでは熔融粘度の低下、耐熱融着性の低下を招き、自然収縮を起こしてしまうという問題が生じ易い。添加量は中間層、表裏層において同量もしくは異なった量でもよい。

【0036】本発明に用いられる可塑剤としては以下のものを例示することができる。

- ①：ジオクチルセバケート、ジオクチルアジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート等の脂肪族エステル系可塑剤、
- ②：ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等の芳香族エステル系可塑剤、
- ③：ポリ（1，4-エチレンアジペート）、ポリ（1，4-エチレンサクシネート）等の脂肪族ポリエステル系可塑剤、
- ④：トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル系可塑剤。

【0037】また、粘着付与樹脂としては以下のものを例示することができる。

- ①：ロジン、変成ロジン、重合ロジン、ロジングリセリンエステル等のロジン系、②： $\alpha$ ピネン重合体、 $\beta$ ピネン重合体、ジベンテン重合体、テルペンフェノール重合体、 $\alpha$ ピネンフェノール共重合体等のポリテルペン系樹脂、
- ③：シクロペンタジエン-イソプレン-（1，3-ペンタジエン）-（1-ペンテン）の共重合体、（2-ペンテン）-ジシクロペンタジエンの共重合体、1，3-ペンタジエン主体の樹脂等のC<sub>5</sub>系石油樹脂、
- ④：インデンスチレン-メチルインデン- $\alpha$ メチルスチレン共重合体等のC<sub>8</sub>~C<sub>10</sub>系のタール系石油樹脂、
- ⑤：ジシクロペンタジエン主体の樹脂等のDCPD系石油樹脂、および①~⑤の部分水添品や完全水添品。

【0038】また、上記の可塑剤及び/又は粘着付与樹脂では2種以上混合して用いてもよい。特に透明性と低温収縮性等の収縮特性の改良効果とのバランスから可塑剤としては、フタル酸系、ポリエステル系の可塑剤が、粘着付与樹脂としては、重合度200以下の水添テルペン樹脂、および同じくC<sub>5</sub>系水添石油樹脂が好適に使用される。

【0039】また、本発明の積層フィルムでは、上記に示した可塑剤もしくは粘着付与樹脂以外にも目的に応じて各種の添加剤、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、安定剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、無機フィラー等を各用途に応じて、中間層及び/又は表裏層に適宜添加できる。

【0040】つぎに本発明積層フィルムの製造方法を具体的に説明するが、下記製造方法には限定されない。中間層用、表裏層用に各々上記内容で配合されたポリスチレン系樹脂を別々の押出機によって溶融させ、得られた溶融体をダイ内で合流させて押出す製造方法が一般的である。押出に際しては、Tダイ法、チューブラ法などの既存のどの方法を採用してもよい。溶融押出された積層樹脂は、冷却ロール、空気、水等で冷却された後、熱風、温水、赤外線、マイクロウエーブ等の適当な方法で

再加熱され、ロール法、テンター法、チューブラ法等により、1軸または2軸に延伸される。

【0041】延伸温度は積層フィルムを構成している樹脂の軟化温度や熱収縮性フィルムに要求される用途によって変える必要があるが、概ね60～130℃、好ましくは80～120℃の範囲で制御される。

【0042】延伸倍率は、フィルム構成組成、延伸手段、延伸温度、目的の製品形態に応じて1.5～6倍の範囲で適宜決定される。また、1軸延伸にするか2軸延伸にするかは目的の製品の用途によって決定される。また、延伸した後フィルムの分子配向が緩和しない時間内に速やかに、当フィルムの冷却を行うことも、収縮性を付与して保持する上で重要な技術である。

【0043】延伸後の本発明積層フィルムは100℃×1分の熱収縮率が少なくとも一方向において40%以上である必要がある。収縮率が40%未満の場合、収縮フィルムとして実用的な機能を発揮し得ない。

【0044】

【実施例】以下に実施例を示すが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお、実施例に示す測定値および評価は次のように行った。ここで、フィルムの引取り（流れ）方向をMD、その直交方向をTDと記載する。

【0045】1）熱収縮率

フィルムを、MD100mm、TD100mmの大きさに切り取り、100℃の温水バスに1分間浸漬し収縮量を測定した。熱収縮率は、収縮前の原寸に対する収縮量の比率を%値で表示する。

【0046】2）収縮仕上がり性

10mm間隔の格子目を印刷したフィルムをMD110mm×TD280mmの大きさに切り取り、TDの両端を10mm重ねてヒートシールし円筒状にした。この円筒状フィルムを、容量300mlの胴部が俵型のガラス瓶にかぶせ、蒸気加熱方式の長さ1mの収縮トンネル中を10cm/秒のコンベア駆動で、ガラス瓶を回転させずに通過させた。吹き出し蒸気温度は99℃、トンネル内雰囲気温度は94℃、サーモラベルを用いて調べたフィルムの温度は、収縮部で80～92℃であった。

【0047】フィルム被覆後、発生したシワ入り、アバタ、歪みの大きさおよび個数を総合的に評価した。評価基準は、シワ入り、アバタ、格子目の歪みがなく密着性が良好なものを(◎)、シワ入り、アバタ、格子目の歪みがほとんどなく密着性も実用上問題のないものを(○)、シワ入り、アバタ、格子目の歪みが若干あるか、収縮不足が若干目立つものを(△)、シワ入り、アバタ、格子目の歪みがあるか、収縮不足が目立ち実用上問題のあるものを(×)とした。

【0048】3）自然収縮率

フィルムをMD100mm×TD1,000mmの大きさに切り取り、30℃の雰囲気恒温槽に30日間放置

し、TD方向における収縮量を原寸に対する収縮量の比率を%値で表示した。

【0049】4）耐熱融着性

フィルムをMD60mm×TD30mmの大きさに切り取り、キャストロールに接した面同士を2枚重ねて、10mm幅のヒートシールバーを有するヒートシール機に、バーの長手方向にフィルムのMDを合わせセットした後、所定の温度で片側より加熱し、1.5kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で60秒間ヒートシールした。その後、5分間放置してシール部を剥離し、破れずに剥離できる最高温度を調査した。

【0050】5）全ヘーズ

JISK7105に準拠し、フィルム厚み50μmで測定した。

【0051】6）損失弾性率のピーク温度、貯蔵弾性率粘弾性スペクトロメーターVES-F3（岩本製作所（株）製）を用い、振動周波数10Hzで測定した。なお、測定値は表裏層、中間層を構成する原料とも各々単独で押出した0.5mm厚みのシートをサンプルとしTD、MD方向の平均値を採用した。

【0052】【実施例1】ブタジエン7重量%とスチレン5重量%とからなるスチレン-ブタジエン共重合体を分散粒子とし、スチレン46重量%、メチルメタクリレート30重量%、ブチルアクリレート12重量%からなる共重合体が連続相となった、損失弾性率のピーク温度が75℃であるゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を中間層原料とし、スチレン80重量%とブタジエン20重量%とからなるブロック共重合体40重量%、スチレン71重量%とブタジエン29重量%とからなるブロック共重合体60重量%の混合樹脂を表裏層原料とし、それぞれの原料を別々の押出機で熔融押出しし、ダイ内で合流させて、表層/中間層/裏層の3層構造からなる溶融体をキャストロールで冷却し総厚み200μmの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを105℃の温度の雰囲気内のテンター延伸設備内でTD方向に4.0倍延伸して、約50μm（表層/中間層/表層=1/5/1）の熱収縮性積層フィルムを得た。得られたフィルムを用いて特性を評価した結果を表1に示した。なお、表裏層を構成する原料の90℃での貯蔵弾性率（E'）は4.2×10<sup>9</sup>dyn/cm<sup>2</sup>であった。

【0053】【実施例2】ブタジエン4重量%とスチレン2.7重量%とからなるスチレン-ブタジエン共重合体を分散粒子とし、スチレン47.3重量%、メチルメタクリレート38重量%、ブチルアクリレート8重量%からなる共重合体が連続相となった、損失弾性率のピーク温度が77℃である樹脂を中間層原料とする以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。

【0054】【実施例3】実施例1と同様な樹脂を中間層原料とし、スチレン80重量%とブタジエン20重量%とからなるブロック共重合体50重量%、スチレン7



1重量%とブタジエン29重量%とからなるブロック共重合体40重量%、ポリスチレン10重量%の混合樹脂を表裏層原料とする以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。なお、表裏層を構成する樹脂の90℃での貯蔵弾性率( $E'$ )は $6.9 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

【0055】【実施例4】ブタジエン7重量%とスチレン5重量%とからなるスチレン-ブタジエン共重合体を分散粒子とし、スチレン48重量%、メチルメタクリレート30重量%、ブチルアクリレート10重量%からなる共重合体が連続相となった、損失弾性率のピーク温度が79℃であるゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を中間層原料、実施例1と同様な樹脂を表裏層原料とし、延伸温度を110℃とする以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。

【0056】【実施例5】ブタジエン4重量%とスチレン2.7重量%とからなるスチレン-ブタジエン共重合体を分散粒子とし、スチレン51.3重量%、メチルメタクリレート22重量%、ブチルアクリレート20重量%からなる共重合体が連続相となった、損失弾性率のピーク温度が65℃であるゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を中間層原料、実施例1と同様な樹脂を表裏層原料とし、延伸温度を100℃とする以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。

【0057】【実施例6】実施例3と同様な樹脂にジオクチルフタレート(DOP)を中間層、表裏層とも3重量部添加し、延伸温度を100℃とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。なお、中間層を構成する樹脂の損失弾性率のピーク温度は70℃、表裏層を構成する樹脂の90℃での貯蔵弾性率( $E'$ )は $3.2 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ であった。

【0058】【比較例1】ブタジエン4重量%とスチレン2.7重量%とからなるスチレン-ブタジエン共重合体を分散粒子とし、スチレン45.3重量%、メチルメタクリレート48重量%からなる共重合体が連続相となった、損失弾性率のピーク温度が103℃であるゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を中間層原料、実施例1と同様な樹脂を表裏層原料とし、延伸温度を125℃とする以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。このフィルムは収縮率不足となり良好な収縮\* 40

\* 仕上がり性を得ることは出来なかった。

【0059】【比較例2】ブタジエン4重量%とスチレン2.7重量%とからなるスチレン-ブタジエン共重合体を分散粒子とし、スチレン51.3重量%、メチルメタクリレート15重量%、ブチルアクリレート27重量%からなる共重合体が連続相となった、損失弾性率のピーク温度が48℃であるゴム状弾性体分散ポリスチレン系樹脂を中間層原料、実施例1と同様な樹脂を表裏層原料とし、延伸温度を95℃とする以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。このフィルムは自然収縮率が6.29%と大きく実用上問題を生じた。

【0060】【比較例3】実施例1と同様な樹脂を中間層原料とし、スチレン71重量%とブタジエン29重量%とからなるブロック共重合体を表裏層原料とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。なお、表裏層を構成する樹脂の90℃での貯蔵弾性率( $E'$ )は $9.7 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ であった。このフィルムは熱融着温度が97℃となり、耐熱融着性に問題が生じた。

【0061】【比較例4】実施例1と同様な樹脂を中間層原料、ポリスチレン樹脂を表裏層原料とし延伸温度を130℃とした以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。なお、表裏層を構成する樹脂の90℃での貯蔵弾性率( $E'$ )は $2.3 \times 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ であった。このフィルムは収縮率不足となり良好な収縮仕上がり性を得ることは出来なかった。

【0062】【比較例5】実施例1と同様な樹脂を中間層原料とし、表裏層原料もこの中間層と同様な樹脂としたこと以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。このフィルムは良好な収縮仕上がり性が得られず、また融着温度が94℃となり、実用上問題を生じた。

【0063】【比較例6】表裏層を実施例3と同様な樹脂とし、中間層も表裏層と同様な樹脂としたこと以外は実施例1と同様な方法で熱収縮性積層フィルムを得た。このフィルムは収縮仕上がりは良好なものの、自然収縮率が1.97%と実用上問題を生じた。

【0064】

【表1】

表 1

	延伸温度 (℃)	収縮率 (%)		自然収縮率 (%)	耐熱融着性 (℃)	全ヘーズ (%)	収縮仕上がり
		MD	TD				
実施例 1	105	2	72	0.25	105	3.3	◎
実施例 2	105	3	70	0.33	103	3.8	◎
実施例 3	105	1	68	0.23	114	3.6	○
実施例 4	110	1	73	0.27	109	3.4	◎
実施例 5	100	2	69	0.37	104	4.9	○
実施例 6	100	3	65	0.31	106	2.8	○
比較例 1	125	4	19	0.21	108	3.1	×
比較例 2	95	3	71	6.29	103	3.7	△
比較例 3	105	3	73	0.25	97	3.4	△
比較例 4	130	2	16	0.05	117	4.2	×
比較例 5	105	1	62	0.27	94	7.6	×
比較例 6	105	1	72	1.97	113	3.6	◎

【0065】表1から実施例1～5、6についてみると、中間層、表裏層とも本発明の原料組成に即し、粘弾性特性が規定範囲にある場合は、熱収縮性フィルムとして優れた低自然収縮率（自然収縮率0.5%以下）、耐熱融着性（熱融着温度100℃以上）、透明性、収縮仕上がり性を発現することが分かる。一方、比較例1～3、4のように中間層および表裏層のいずれかが本発明の規定範囲外になるか、もしくは比較例5、6のように各単層フィルムでは、収縮率、自然収縮率、耐融着性、\*

\* 透明性、収縮仕上がり性のいずれかが不良となり、優れた熱収縮性フィルムを得ることは難しいことが分かる。

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、中間層と表裏層からなる積層フィルムであって、各層が特定の熱的性質の範囲をもつ特定のポリスチレン系樹脂からなり、単層では困難であった自然収縮率が低く、耐熱融着性、透明性、収縮仕上がり性のいずれの特性に優れた熱収縮性ポリスチレン系積層フィルムが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C08L 25/14

53/02

(C08L 25/14

21:00)

B29K 25:00

105:02

B29L 7:00

9:00

識別記号

FI

C08L 25/14

53/02